

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09036108 A**(43) Date of publication of application: **07 . 02 . 97**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/31**  
**H01L 21/205**  
**H01L 21/285**  
**H01L 21/316**

(21) Application number: **07185917**(22) Date of filing: **21 . 07 . 95**

(71) Applicant:

**HITACHI LTD**

(72) Inventor:

**TSUTSUMI YOSHITSUGU**  
**OKAMOTO YOSHIO**  
**WATANABE KAZUNORI**  
**KASAHARA OSAMU**

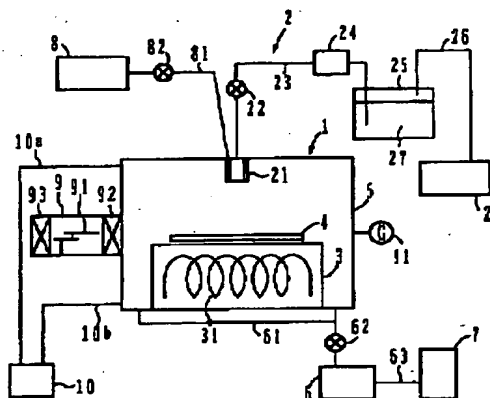
**(54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING  
 SEMICONDUCTOR, SEMICONDUCTOR WAFER  
 AND SEMICONDUCTOR ELEMENT**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the evaporating efficiency of liquid material, to prevent the formation of an unnecessary film in a device and to improve the productivity of a semiconductor device.

**SOLUTION:** The liquid material 27 in a liquid material tank 25 is pressure-fed into a liquid material tank 25 by liquid material delivering gas, the liquid material 27 is fed to an evaporation nozzle 21, and carrier gas (inert gas) and gaseous material are fed to a vaporizing nozzle 21 from a gas feeding part 8. The liquid material 27 sent from the gas nozzle 21 comes into collision with the carrier gas and the gaseous material, it is brought into the state of particulates, vaporized efficiently, fed to the surface of the wafer 4 on the susceptor 3 which is heated by a heater 31, and a thin film is formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-36108

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	D
21/205			21/205	
21/285			21/285	C
21/316			21/316	Y

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-185917

(22) 出願日 平成7年(1995)7月21日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 堤 芳紹

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72) 発明者 岡本 良雄

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72) 発明者 渡辺 一典

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(74) 代理人 弁理士 春日 譲

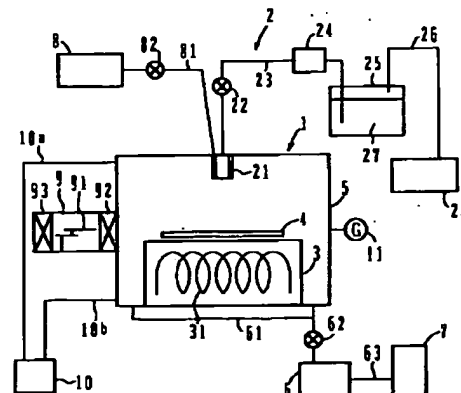
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体の製造方法および装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子

(57) 【要約】

【目的】半導体の製造方法および装置において、液体原料の気化効率を向上して装置内への不必要な膜の形成を防止し、半導体製造の生産性を向上させる。

【構成】液体原料タンク25内の液体原料27を液体原料送出用のガスによって圧送し、気化ノズル21に供給すると共に、ガス供給部8からキャリアガス（不活性ガス）や気体原料を気化ノズル21に供給する。気化ノズル21からの液体原料27は、キャリアガスおよび気体原料と衝突し、薄膜の製造される真空容器5内で微粒子化され、効率よく気化され、そして、ヒータ31で加熱されたサセアタ3上のウェハ4表面に供給され、薄膜が形成される。



- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1: 気相化学反応装置      | 22: 液体原料供給バルブ    |
| 2: 気化熱源          | 23: 液体原料供給管      |
| 3: サセアタ          | 24: 液体原料供給位置制御装置 |
| 4: ウェハ           | 25: 液体原料タンク      |
| 5: 真空容器          | 26: 液体原料送出用ガス配管  |
| 6: 真空排气部         | 27: 液体原料         |
| 7: ガス処理部         | 28: 液体原料送出用ガス供給部 |
| 8: ガス供給部         | 31: ヒータ          |
| 9: 予備室           | 61: 真空排气配管       |
| 10: 壁面温度制御部      | 62: 真空排气バルブ      |
| 10a: 壁面温度制御用第一配管 | 63: 排気配管         |
| 10b: 壁面温度制御用第二配管 | 81: ガス供給管        |
| 11: 真空計          | 82: ガス供給バルブ      |
| 21: 気化ノズル        |                  |

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造方法において、前記薄膜となる少なくとも一部の液体原料を、前記薄膜が形成される空間内で微粒子化してから気化させ、前記基板表面に供給することにより半導体を製造することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の半導体の製造方法において、前記液体原料を微粒子化してから気化させる気化機構と、その気化機構と前記基板を収容する容器を有しかつその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の半導体の製造方法において、前記液体原料を微粒子化してから気化させ前記基板表面に供給する際に、気体原料も同時に供給することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構として、前記液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出し衝突させる気体流路とを有する気化機構を用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構として、前記液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に向かって前記液体原料を噴出し衝突させる液体原料流路とを有する気化機構を用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項6】 請求項4記載の半導体の製造方法において、前記気体の噴出方向を、前記液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項7】 請求項5記載の半導体の製造方法において、前記液体原料の噴出方向を、前記気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項8】 請求項4記載の半導体の製造方法において、前記液体原料の噴出方向を、その液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項9】 請求項5記載の半導体の製造方法において、前記気体の噴出方向を、その気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項10】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記薄膜の形成過程に連続的に行うことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項11】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記薄

膜の形成過程に間欠的に行うことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項12】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記液体原料を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として回転させながら、前記液体原料を噴出することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項13】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として回転させながら、前記気体を噴出することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項14】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記液体原料の貯蔵側と噴射される側の圧力差を利用して行なうことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項15】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構を一個用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項16】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構を複数個用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項17】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構への前記気体の供給を、前記気化機構への前記液体原料の供給に先立って行うことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項18】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構への前記液体原料の供給停止を、前記気化機構への前記気体の供給停止に先立って行うことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項19】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記気化機構により微粒子化した前記液体原料の微粒子の分布を、前記容器内の前記基板上方で均一にする整流手段を用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項20】 請求項4記載の半導体の製造方法において、前記気化機構の前記液体原料を噴射する開口に至る流路内を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発生させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項21】 請求項5記載の半導体の製造方法において、前記液体原料流路を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発生させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項22】 請求項2記載の半導体の製造方法において、前記成膜機構が化学蒸着を行う機構であることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項23】 請求項1記載の半導体の製造方法を用いて製造された半導体ウェハ。

【請求項24】 請求項1記載の半導体の製造方法を用いて製造された半導体素子。

【請求項25】 基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造装置において、前記薄膜となる少なくと

10

20

30

40

50

も一部の液体原料を微粒化してから気化させる気化機構と、その気化機構および前記基板を収容する容器を有すると共にその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを備えることを特徴とする半導体の製造装置。

【請求項26】 請求項25記載の半導体の製造方法において、前記気化機構は、前記液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを微粒化する気体を噴出する気体流路とを有することを特徴とする半導体の製造装置。

【請求項27】 請求項25記載の半導体の製造方法において、前記気化機構は、前記液体原料を微粒化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に向かって前記液体原料を噴出する液体原料流路とを有することを特徴とする半導体の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体原料を用いて基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造方法に係わり、特に半導体製造の生産性向上を図るのに好適な半導体の製造方法およびその装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子用の薄膜の形成（以下、薄膜の形成のことを、適宜、成膜ともいう）に液体原料を用いる従来技術の一例として、特開平6-61450号公報に開示されているようにペンタエトキシタantal ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) を使ってDRAM用の容量絶縁膜として利用される酸化タantal ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 薄膜を形成する技術や、TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) を使って二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜を形成する技術などがある。

【0003】上記のような薄膜形成技術のうち、 $\text{SiO}_2$  薄膜の形成方法の例について説明する。図22はその $\text{SiO}_2$  薄膜を形成する半導体の製造装置の構成図である。この半導体の製造装置において、真空容器105は真空排気部106により真空排気され、ウェハ104はサセアタ103上に保持されヒータ131によって約450℃に加熱される。上記真空容器105、サセアタ103、ヒータ131は気相化学反応装置101を構成する。

【0004】液体原料127は液体原料タンク125内で一定の温度（60℃）に保たれており、液体原料送出用ガス供給部128から供給され液体原料バブリングガス用流量制御装置129によって流量制御されたバブリング用不活性ガスによってバブリングされて気化し、約100℃に加熱されたヒータ付ガス供給管123を通りシャワーヘッド120から真空容器105に導入される。また、ガス供給部108から供給され流量制御装置183で流量制御された原料ガスもガス供給管181を介してシャワーヘッド120から真空容器105に導入

される。なお、シャワーヘッド120にはシャワーヘッド用ヒータ121が設けられており、このシャワーヘッド用ヒータ121およびその前のヒータ付ガス供給管123は液体原料127の気化を促進するはたらきも有する。そして、真空容器1105に導入された液体原料127および原料ガスは熱分解反応し、ウェハ104上に $\text{SiO}_2$  薄膜が形成される。

【0005】また、前述の特開平6-61450号公報のペンタエトキシタantal ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) を使った酸化タantal ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 薄膜の形成過程は、上記二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜の形成過程とほぼ同様である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような酸化タantal 薄膜や二酸化珪素薄膜の形成方法では、成膜の行われる真空容器105の外においてバブリングにより液体原料127を気化するためにその気化効率が低く、液体原料127の気化がヒータ付ガス供給管123やシャワーヘッド120内で十分に進展せず、気化されなかった液体原料127が一部液体のままそれらの内部に存在したり、気化した液体原料127がヒータ付ガス供給管123やシャワーヘッド120の壁面に再度凝縮して液体になったりすることがある。この液体のまま存在した液体原料127はヒータ付ガス供給管123やシャワーヘッド120の壁面で不必要な膜となり、その膜が堆積すると場合によってはヒータ付ガス供給管123やシャワーヘッド120等の配管類の閉塞の原因になったり、剥離した膜が飛散してウェハ104上に到達して素子の不良の原因になったりする。

【0007】これらの障害を取り除くためには製造装置を停止し、清掃してから再立ち上げすることが必要となり、その間には製造を行うことができないため半導体製造の生産性が著しく損なわれる。

【0008】本発明の目的は、液体原料の気化効率を向上して装置内への不必要な膜の形成を防止し、半導体製造の生産性を向上させることができる半導体の製造方法および装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造方法において、前記薄膜となる少なくとも一部の液体原料を、その薄膜が形成される空間内で微粒化してから気化させ、前記基板表面に供給することにより半導体を製造することを特徴とする半導体の製造方法が提供される。

【0010】上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記液体原料を微粒化してから気化させる気化機構と、その気化機構と前記基板を収容する容器を有しかつその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを用いる。

【0011】また、好ましくは、前記液体原料を微粒子化してから気化させ前記基板表面に供給する際に、気体原料も同時に供給する。

【0012】また、上記気化機構としては、好ましくは、液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出し衝突させる気体流路とを有する気化機構を用いる。

【0013】上記の場合、気体の噴出方向を、液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるのが好ましい。

【0014】あるいは、液体原料の噴出方向を、その液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させてもよい。

【0015】さらに、好ましくは、上記気化機構の液体原料を噴射する開口に至る流路内を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発生させる。

【0016】また、気化機構としては、好ましくは、液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に向かって液体原料を噴出し衝突させる液体原料流路とを有する。

【0017】上記の場合、液体原料の噴出方向を、気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるのが好ましい。

【0018】あるいは、気体の噴出方向を、その気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させてもよい。

【0019】さらに、好ましくは、前記液体原料流路を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発生させる。

【0020】さらに、上記のような半導体の製造方法において、気化機構への液体原料の供給を薄膜の形成過程30中に連続的に行ってもよいし、逆に、間欠的に行ってもよい。

【0021】さらに、液体原料を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として回転させながら、その液体原料を噴出させたり、あるいは液体原料の微粒子化用気体を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として回転させながら、その気体を噴出させてもよい。

【0022】また、気化機構への液体原料の供給を、好ましくは、その液体原料の貯蔵側と噴射される側の圧力差を利用して行なう。

【0023】さらに、気化機構を、好ましくは一個用いる。または、気化機構を、好ましくは複数個用いる。

【0024】また、気化機構への気体の供給を、その気化機構への液体原料の供給に先立って行うのが好ましい。

【0025】また、気化機構への液体原料の供給停止を、その気化機構への気体の供給停止に先立って行うのが好ましい。

【0026】また、好ましくは、気化機構により微粒子化した液体原料の微粒子の分布を、前記容器内の前記基

板上方で均一にする整流手段を用いる。

【0027】また、半導体の製造方法において、好ましくは、前記成膜機構が化学蒸着を行う機構である。

【0028】また、本発明によれば、上記のような半導体の製造方法を用いて製造された半導体ウェハ、または半導体素子が提供される。

【0029】また、本発明によれば、基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造装置において、前記薄膜となる少なくとも一部の液体原料を微粒子化してから気化させる気化機構と、その気化機構および前記基板を収容する容器を有すると共にその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを備えることを特徴とする半導体の製造装置が提供される。

【0030】上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記気化機構が、前記液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出する気体流路とを有する。

【0031】あるいは、上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記気化機構が、前記液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より気体に向かって液体原料を噴出する液体原料流路とを有する。

【0032】

【作用】上記のように構成した本発明においては、薄膜となる少なくとも一部の液体原料をその薄膜が形成される空間内で微粒子化してから気化させることにより、従来のバブリング等による方法よりも気化の効率が高くなる。このことと、上記微粒子化を薄膜が形成される空間内で行うことにより、前述の従来技術のようにヒート付ガス供給管やシャワーヘッド等の配管類の中、その他の装置の部材に液体原料が凝縮するようなことがなくなり、不必要な膜が形成されない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜のウェハ上への飛散が起らず、製造装置を停止する必要もなくなり生産性が向上する。

【0033】上記の場合、液体原料の微粒子化および気化は気化機構で行ない、基板を収容する容器内で薄膜の形成が行われる。その際、上記容器内は成膜機構により所定圧力および所定温度に保たれる。

【0034】また、液体原料の他に気体原料が必要な場合は、液体原料を微粒子化および気化させ基板表面に供給する際に、その気体原料も同時に供給することにより、薄膜の形成が行なわれる。

【0035】上記気化機構においては、液体原料を噴射する開口を設けておき、その開口の周辺の気体流路より液体原料に向かって気体を噴出し、その液体原料に衝突させることにより、微粒子化が行われる。

【0036】また、上記とは逆に、液体原料を微粒子化するための気体を噴射する開口を設けておき、その開口の周辺の液体原料流路より気体に向かって液体原料を噴出して同様である。

【0037】さらに、液体原料と噴出方向と気体の噴出方向とを傾斜させることにより、液体原料と気体とは或る角度を持って衝突することになり、微粒子化された液体原料の供給される範囲、従って気化した液体原料の供給される範囲がある程度の広がりを持つことになる。このため、上記傾斜を適当に選択することにより、より広い範囲に液体原料の微粒子、従って気化した液体原料を供給することが可能となる。前述の液体原料を噴射する開口周辺より気体を噴出する場合において、上記のように両者の噴出方向を傾斜させる方法としては、気体の噴出方向を、液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるか、液体原料の噴出方向を、その液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させればよい。一方、前述の気体を噴射する開口周辺より液体原料を噴出する場合において、上記のように両者の噴出方向を傾斜させる方法としては、液体原料の噴出方向を、気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるか、気体の噴出方向を、その気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させればよい。

【0038】また、液体原料を噴出する際に、それを旋回させながら噴出させれば、その旋回運動のために液体原料の噴出速度のうち、開口を含む面の法線方向への速度成分は小さくなり、液体原料の気体への衝突の頻度が大きくなる。従って、液体原料の微粒子化の効率が向上する。さらに、気体を噴出する際に、それを旋回させながら噴出させても同様の作用を奏することが可能となる。

【0039】上記気化機構の個数は、一個でも複数個でもよいが、複数個にした場合は、液体原料の濃度の均一性を各気化機構で分担出来るので、一個の気化機構における均一に供給すべき範囲を小さくすることが可能となり、液体原料の気化効率が高くなる。また、基板表面に対する液体原料の供給量を各気化機構で分担でき、各気化機構において微粒子化すべき液体原料の量を減少させて各気化機構の大きさを小さく出来る。

【0040】また、気化機構への気体の供給を、気化機構への液体原料の供給に先立って行うことにより、液体原料が気化されないままで基板に到達することがない。

【0041】また、気化機構への液体原料の供給停止を、気化機構への気体の供給停止に先立って行うことにより、気化機構からの液体原料の液だれを防止でき、容器内に液体原料が残留することがない。

【0042】また、整流手段を用いて、微粒子化した液体原料の微粒子の分布を、容器内の基板上方で均一にすることにより、気化効率が一段と改善され、基板に均一に薄膜を形成させることが可能となる。

【0043】また、液体原料を加熱手段で加熱し、液体原料の蒸気を生じさせることにより、流路内の液体原料の体積の膨張をもたらし、液体原料の微粒子をさらに微小となる。この微小な粒子に気体が衝突することによ

て液体原料の微粒子化が一層促進され、液体原料の気化効率がさらに向上する。また、加熱手段の制御により微小な粒子の発生状況を簡単に制御出来る。

【0044】

【実施例】本発明の第1の実施例について、図1から図4を参照しながら説明する。本実施例は、減圧気相化学蒸着によって半導体の基板であるウェハ表面に半導体素子用の薄膜を蒸着する実施例である。

【0045】図1に示すように、本実施例の半導体の製造装置は、気相化学反応装置1、気化機構2、真空排気部6、ガス処理部7、ガス供給部8、予備室9、壁面温度制御部10を備える。気相化学反応装置1は、真空容器5の中に、ウェハ（半導体の基板）4を載置するサセクタ3、およびヒータ31を収容することによって構成され、また真空容器5には真空計11が取り付けられている。気化機構2において、液体原料27は液体原料タンク25に貯められており、液体原料送出用ガス供給部28から液体原料送出用ガス配管26を介して送られた液体原料送出用のガスによって圧され、その圧送された液体原料27が液体原料供給流量制御装置24で流量が調整されつつ液体原料供給管23および液体原料供給バルブ22を介して真空容器5上方に取り付けられた気化ノズル21に供給される。ガス供給部8からは、キャリアガス（不活性ガス）や気体原料がガス供給バルブ82およびガス供給管81を介して気化ノズル2に供給される。

【0046】真空排気部6は、真空排気配管61、真空排気バルブ62、排気配管63を備え、排気されるガスがガス処理部7によって処理される。予備室9は真空容器5内への気密性を保ちながらウェハ4の出し入れを行うためのものであって、ウェハハンドラ91、予備室第一ゲートバルブ92、予備室第二ゲートバルブ93を備える。壁面温度制御部10は、壁面温度制御用第1配管10aおよび壁面温度制御用第2配管10bを有し、真空容器5内の温度を制御する。上記のうち、真空容器5、真空排気部6、ガス処理部7、壁面温度制御部10等は成膜機構を構成する。

【0047】上記のような構成の半導体の製造装置による成膜時の手順を説明する。まず、真空容器5を真空排気部6により真空排気する。次に、ガス供給部8からの不活性ガスを真空容器5に導入する。続いて、不活性ガスの供給を停止し、再度真空容器5を真空排気部6により真空排気する。このような真空排気および不活性ガスの導入を数回繰り返して、真空容器5内のガス置換を行う。次に、予備室9中に保持されたウェハ4を第1ゲートバルブ92を開いてヒータ31に加熱されたサセクタ3上に搬入する。そして、再度真空容器5内のガス置換を行う。その後、次に述べる気化機構2のはたらきによって液体原料25と原料ガスを真空容器5内に供給して薄膜形成を行う。薄膜形成が終了すると、ガス置換を行

い、サセアタ3上のウェハ4を予備室9中に置かれたウェハと交換する。以上が本実施例の半導体の製造装置の製造サイクルである。

【0048】次に、気化機構2の動作を説明する。図2に、気化ノズル21の先端部分付近の構造を示す。本実施例において、気化ノズル21は、同心状の気化ノズル外管211および気化ノズル内管212からなる二重管構造をしており、液体原料27は気化ノズル内管212を流れ、気体原料およびキャリアガス（不活性ガス）は気化ノズル外管211を流れる。図2では液体原料27の流れを矢印Aで、気体原料およびキャリアガスの流れを矢印Bで示す。（以下、図8～図14、図20、図21についても同様とする。）また、液体原料27としては、基本的にTEOS（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を対象に議論を進めるが、他の液体原料を用いても同様の議論になることはいうまでもない。

【0049】気体原料とキャリアガスはガス供給部8から気化ノズル21の気化ノズル外管211に供給され、液体原料27は液体原料25から気化ノズル21の気化ノズル内管212に供給される。気化ノズル内管212に供給された液体原料27は真空容器5内に滴下するが、その過程において、気体原料及びキャリアガスの流れは、気化ノズル外管211から真空容器5内に噴出する際に、気化ノズル外管211の壁による流れの拘束が無くなった場所で放射状の拡がりを持つ。これにより、気体原料及びキャリアガスは滴下しつつある液体原料27に衝突し、この衝突により液体原料27は微粒子化される。

【0050】上記のような衝突において生成される微粒子直径の計算例を以下に示す。

【0051】図2のような単純な形状のノズルによって形成される微粒子直径は、「熱（抜山四郎著、養賢堂昭和44年4月発行）」の第170頁に示されているように、次式によって推定される。

【0052】

【数1】

$$d_0 = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{v\sqrt{\rho}} + 597 \left( \frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} \left( 1000 \frac{Q_1}{Q_a} \right)^{1.5} \quad (1)$$

【0053】ここに、 $\rho$ は密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]、 $\sigma$ は表面張力 [ $\text{dyne}/\text{cm}$ ]、 $\mu$ は粘性係数 [ $\text{dyne}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$ ]、 $v$ は液体流と気体流の間の相対速度 [ $\text{m}/\text{sec}$ ]、 $Q_1$ は流体容積流量、 $Q_a$ は空気容積流量である。また $d_0$ は粒子の平均直径で単位は $\mu\text{m}$ である。但し、ここで粒子の平均直径は気相中で形成された直径ではなく、形成された微粒子を何らかの液体に受けて計測した際の、いわゆる受け止め直径であり、そのため、実際に気相中で形成された微粒子直径よりも約4～5倍程度大きく算出される。

【0054】ここで、本実施例で用いているTEOSについて、その各物性値を、

$$\rho = 0.9356 [\text{g}/\text{cm}^3], \quad \sigma = 21.67 [\text{dyne}/\text{cm}], \quad \mu = 0.007 [\text{dyne}\cdot\text{s}/\text{cm}^2]$$

のように定める。また、 $v$ については、液体原料27が気体原料及びキャリアガスに比べて微量しか供給されないため液体原料27の速度を無視し、さらに気体原料及びキャリアガスがその供給管路でチョーキングしているとする、 $v = 300 [\text{m}/\text{sec}]$ となる。

【0055】上記のようにして計算した結果を図3に示す。図3において、縦軸は微粒子直径 ( $\mu\text{m}$ )、横軸は気体原料及びキャリアガスの流量 ( $Q_a$ ) と液体原料 ( $Q_1$ ) との比である。式(1)の計算結果は曲線Cであり、実際の微粒子形成時の微粒子直径に近くなるように曲線Cの値を5分の1にした曲線がDとして示されている。

【0056】通常の半導体製造の過程では膜の種類によって液体原料27と、原料ガス及びキャリアガスとの流量比は様々であるが、数100から数1000程度の範囲になる。その場合、形成される微粒子の受け止め直径は、曲線Cによると、 $Q_a/Q_1$ の比が500以上の時100 $\mu\text{m}$ 以下となる。実際の気相中での微粒子直径は、曲線Dにより、概ね20 $\mu\text{m}$ 以下となる。

【0057】本実施例の半導体の製造装置では、薄膜の原料（液体原料および気体原料）が真空容器5内に導入された位置から、成膜対象となるウェハ4の置かれているサセアタ3まで距離は長くても20～30センチメートル程度である。従って、少なくともこの距離の間、即ち液体原料27の微粒子がウェハ4表面に到達する前に液体原料27が気化していることが必須になる。以下では、気化に必要な距離（気化距離）と微粒子直径との関係の観点から、本実施例によって液体原料27を確実に気化できるかどうかについて述べる。

【0058】図4は、微粒子直径と気化距離の一般的な相関関係を示す図である。図4において、縦軸は気化に必要な距離（気化距離）、横軸は微粒子直径である。微粒子直径が大きくなると気化に必要な距離は加速度的に長くなる。液体原料27の気化距離は、原料によって変化するが、例えばTEOSでは、微粒子直径が10 $\mu\text{m}$ 程度の場合概ね10センチメートル、微粒子直径が50 $\mu\text{m}$ 程度の場合概ね30センチメートルで、それぞれ気化する。これより、実用的な微粒子直径は50 $\mu\text{m}$ 以下であればよいことになる。これに対し、本実施例では前述のように微粒子直径を約20 $\mu\text{m}$ 以下にできるから、ウェハ4表面に到達する前に液体原料27を確実に気化させることができる。

【0059】図5および図6は気化ノズル21への液体原料27の供給に関するタイミングチャートであり、縦軸は液体原料27の供給量、横軸は時間である。但し、図5および図6においては、液体原料27のみについて示したが、気体原料とキャリアガスの供給に関しても液体原料27とほぼ同様にすればよい。



11

【0060】図5では、成膜の開始の時刻Fから一定時間後に定格の液体原料27の供給量Hとなるようにし、液体原料27を連続して供給し、成膜終了時の時刻Gに液体原料27の供給を停止するという供給方式を用いる。このような供給方式は単純であるため、液体原料27、気体原料およびキャリアガスの供給制御が簡単に行えると利点がある。

【0061】図6では図5と異なり、成膜の間、間欠的に液体原料27の供給が行われる。即ち、成膜の開始の時刻Fから所定時刻gまで所定供給量 $h_1$ で液体原料27の供給を行い、その後所定時刻fまでは液体原料27の供給を停止し、所定時刻fから所定供給量 $h_2$ で液体原料27の供給を行い、成膜終了時の時刻Gに液体原料27の供給を停止するという供給方式を用いる。このような供給方式によれば細かく液体原料27の供給を制御できるという利点がある。なお、液体原料27の供給を2回以上の多数回に分けて間欠的に行ってもよく、かつその都度供給量を変えてもよい。

【0062】以上のような本実施例によれば、気化ノズル21によって所要の大きさの液体原料27の微粒子が得られ、微粒子化された液体原料27はウェハ4に到達するまでに十分に気化される。従って、気化の効率が高くなり、気化が不十分な液体原料27が真空容器5内で凝縮され真空容器5内部や配管類に不必要な膜が形成されることがない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜のウェハ4上への飛散が起らず、製造装置を停止する必要もなくなり生産性が向上する。

【0063】また、真空容器5内で気化が行われるため、従来気化した液体原料を真空容器内に搬送するために必要だったヒータ付ガス供給管や均一に液体原料を供給するために必要だったシャワーヘッド等を必要としないため、装置の構造が簡単になり、装置の信頼性も向上する。

【0064】次に、本発明の第2の実施例について、図7および図8を参照しながら説明する。

【0065】図7は本実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。図7において、図1と同等の部材には同じ符号を付してある。また、成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。本実施例では、気化ノズル21aに供給される液体原料27と気体原料及びキャリアガスの配管接続が第1の実施例とは逆になっている。従って、図8に示すように、気化ノズル21aの構造も、気化ノズル外管211aに液体原料27が、気化ノズル内管212aに気体原料及びキャリアガスが流れるようになっている。

【0066】このような構成でも、気体原料及びキャリアガスは液体原料27に衝突し、この衝突により液体原料27は微粒子化される。従って、本実施例でも前述の第1の実施例と同様の効果が得られる。

【0067】また、上記に加え、液体原料27が気化ノ

12

ズル外管211aを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211aに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0068】次に、本発明の第3および第4の実施例について、それぞれ図9および図10により説明する。

【0069】図9は第3の実施例による気化ノズルを、図10は第4の実施例による気化ノズルを、それぞれ示す断面図である。第3および第4の実施例の成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。図9の気化ノズル21bは図2の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211bおよび気化ノズル内管212bからなる二重管構造をしており、気体原料及びキャリアガスの噴出方向を、液体原料27を噴出する開口212Bを含む面の法線に対して角度 $\theta_1$ だけ傾斜させるような形状となっている。また、図10の気化ノズル21cは図8の気化ノズル21aの変形であって、気化ノズル外管211cおよび気化ノズル内管212cからなる二重管構造をしており、液体原料27の噴出方向を、気体原料及びキャリアガスを噴出する開口212Cを含む面の法線に対して角度 $\theta_2$ だけ傾斜させるような形状となっている。

【0070】図9や図10のような構造にすれば、液体原料27と気体原料及びキャリアガスとは角度 $\theta_1$ または $\theta_2$ を持って衝突することになり、微粒子化された液体原料27の供給される範囲、従って気化した液体原料27の供給される範囲がある程度の広がりを持つことになる。このため、より広い範囲に液体原料27の微粒子、従って気化した液体原料27を供給することが可能となる。

【0071】さらに、第4の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管211cを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211cに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0072】次に、本発明の第5および第6の実施例について、それぞれ図11および図12により説明する。

【0073】図11は第5の実施例による気化ノズルを、図12は第6の実施例による気化ノズルを、それぞれ示す断面図であって、図11(b)は図11(a)のB-B方向の断面図、図12(b)は図12(a)のB-B方向の断面図である。第5および第6の実施例の成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。図11の気化ノズル21dは図2の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211dおよび気化ノズル内管212dからなる二重管構造をしており、液体原料27を噴出する開口212D付近に開口角度が $2\theta_3$ である噴射方向制御プラグ213を取り付

13

け、液体原料27の噴出方向を、その液体原料27を噴出する開口212Dを含む面の法線に対して角度 $\theta_3$ だけ傾斜させる。また、図12の気化ノズル21eは図8の気化ノズル21aの変形であって、気化ノズル外管211eおよび気化ノズル内管212eからなる二重管構造をしており、気体原料及びキャリアガスを噴出する開口212E付近に開口角度が $2\theta_4$ である噴射方向制御プラグ214を取り付け、気体原料及びキャリアガスの噴出方向を、その気体原料及びキャリアガスを噴出する開口212Eを含む面の法線に対して角度 $\theta_4$ だけ傾斜させる。

【0074】図11および図12のような構造にすれば、液体原料27と気体原料及びキャリアガスとは角度 $\theta_3$ または $\theta_4$ を持って衝突することになり、微粒子化された液体原料27の供給される範囲、従って気化した液体原料27の供給される範囲がある程度の広がりを持つことになる。このため、より広い範囲に液体原料27の微粒子、従って気化した液体原料27を供給することが可能となる。また、上記2つの実施例では、噴射方向制御プラグ213または214のような比較的簡単な構造物を追加するだけで、より広い範囲に液体原料27の微粒子を供給できる。

【0075】さらに、第6の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管211eを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211eに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0076】次に、本発明の第7および第8の実施例について、それぞれ図13および図14により説明する。

【0077】図13は第7の実施例による気化ノズルを、図14は第8の実施例による気化ノズルを、それぞれ示す断面図であって、図13(b)は図13(a)のB-B方向の断面図、図14(b)は図14(a)のB-B方向の断面図である。第7および第8の実施例の成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。図13の気化ノズル21fは図2の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211fおよび気化ノズル内管212fからなる二重管構造をしており、液体原料27を噴出する開口212F付近に旋回プラグ215が設けられており、開口212Fを含む面の法線を回転軸として旋回プラグ215が旋回するようになっている。旋回プラグ215は流路215aを有し、旋回プラグ215の旋回により流路215aからの液体原料27は旋回しながら流出する。また、図14の気化ノズル21gは図8の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211gおよび気化ノズル内管212gからなる二重管構造をしており、液体原料27の流路に旋回フィン216が設けられている。

【0078】図13および図14のような構造にすれば、

14

ば、液体原料27が真空容器5内に噴射される前に、液体原料27が開口212Fまたは開口211Gを含む面の法線を回転軸として旋回運動をし、その旋回運動のために、液体原料27の噴出速度のうち開口212Fまたは開口211Gを含む面の法線方向への速度成分は小さくなり、液体原料27の気体原料およびキャリアガスへの衝突の頻度が大きくなる。従って、液体原料27の微粒子化の効率が向上する。また、上記2つの実施例では、旋回プラグ215または旋回フィン216のような比較的簡単な構造物を追加するだけで、性能が改善出来る。

【0079】さらに、第8の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管211gを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211gに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0080】次に、本発明の第9および第10の実施例について、それぞれ図15および図16により説明する。

【0081】図15は第9の実施例による半導体の製造装置を、図16は第10の実施例による半導体の製造装置を、それぞれ示す構成図である。図15および図16において、図1と同等の部材には同じ符号を付してある。また、成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。第9および第10の実施例は、気化ノズルを複数個設けた実施例であって、図15の構成は図1の構成における気化ノズル21を複数個に、図16の構成は図7の構成における気化ノズル21bを複数個にしたものである。つまり、図15と図16とでは気化ノズル21に供給される液体原料27と気体原料及びキャリアガスの供給の接続が互いに逆になっている。

【0082】図15や図16のような構造にすれば、ウェハ4に供給される液体原料27の濃度の均一性を複数個の気化ノズル21で分担出来るので、一個の気化ノズル21における均一に供給すべき範囲を小さくできる。このため液体原料27の気化効率が高くなる。また、ウェハ4表面に対する液体原料27の供給量を各気化ノズル21で分担でき、各気化ノズル21において微粒子化すべき液体原料27の量を減少させて各気化ノズル21の大きさを小さく出来る。

【0083】さらに、第10の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管を流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管に加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0084】次に、本発明の第11の実施例について、図17および図18により説明する。

10

20

30

40

50

15

【0085】本実施例は、液体原料27の供給や供給停止のタイミングに関する実施例である。図17は、本実施例における液体原料27と、気体原料及びキャリアガスの供給時のタイミングチャートである。成膜用の原料の供給時には、まず時刻L<sub>1</sub>に気体原料及びキャリアガスが気化ノズル21に供給され、その後一定の時間をおいて時刻L<sub>2</sub>に液体原料27が気化ノズル21に供給される。液体原料27の供給に先立って気体原料及びキャリアガスが気化ノズル21に供給されるため、液体原料27が気化されないままウェハ4に到達することがない。

【0086】図18は、本実施例における液体原料27と、気体原料及びキャリアガスの供給停止時のタイミングチャートである。成膜の終了時には、まず液体原料27の供給をK<sub>1</sub>の時刻に停止し、それよりも後の時刻K<sub>2</sub>に気体原料及びキャリアガスの供給を停止する。気体原料及びキャリアガスの気化ノズル21への供給停止に先立って液体原料27の気化ノズル21への供給停止が行われるため、気化ノズルからの液体原料27の液だれを防止でき、真空容器5内に液体原料27が残留することがない。本実施例では、図1に示す装置の改造なしにその信頼性を向上出来るという特長がある。

【0087】次に、本発明の第12の実施例について、図19により説明する。

【0088】図19は第12の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。図19において、図1と同等の部材には同じ符号を付してある。また、成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。本実施例では、図1の装置の気化ノズル21とウェハ4との間に、整流手段として微粒子分散板217を設ける。微粒子分散板217には液体原料27の微粒子が通過出来るように多数の穴がけられているが、半径方向に通過出来る確率の変化させてあり、気化ノズル21からの微粒子のウェハ4表面に対する分布を補正して均一な分布が得られるようになっている。

【0089】上記のように、微粒子化した液体原料27の微粒子の分布をウェハ4の上方で均一にすることにより、気化効率が一段と改善され、ウェハ4に均一に薄膜を形成させることができる。本実施例では、図1に示す装置に比較的簡単に改造するだけでその信頼性を向上出来るという特長がある。

【0090】次に、本発明の第13および第14の実施例について、それぞれ図20および図21により説明する。

【0091】図20は第13の実施例による気化ノズルを、図21は第14の実施例による気化ノズルを、それぞれ示す断面図である。第13および第14の実施例の成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。図20の気化ノズル21hは図2の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管2

16

11hおよび気化ノズル内管212hからなる二重管構造をしており、液体原料27の流路に小型ヒータ218が取り付けられている。また、図21の気化ノズル21iは図8の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211iおよび気化ノズル内管212iからなる二重管構造をしており、液体原料27の流路に小型ヒータ219が取り付けられている。

【0092】図20や図21のように取り付けられた小型ヒータ218や小型ヒータ219で液体原料27を加熱することにより、液体原料27が沸騰し液体原料27の微小な蒸気の気泡が発生する。この蒸気が発生は液体原料27の体積の膨張をもたらし、液体原料27の微粒子をさらに微小となる。この微小な粒子に気体原料およびキャリアガスが衝突することによって液体原料27の微粒子化が一層促進され、液体原料27の気化効率がさらに向上する。また、小型ヒータ218や小型ヒータ219の制御により微小な粒子の発生状況を簡単に制御することができる。

【0093】

【発明の効果】本発明によれば、薄膜となる少なくとも一部の液体原料をその薄膜が形成される空間内で微粒子化してから気化させるので、気化の効率が高くなり、従来のように配管類の中やその他の装置の部材に液体原料が凝縮するようなことがなくなり、不必要な膜が形成されない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜のウェハ上への飛散が起らず、製造装置を停止する必要もなくなり生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図2】図1の半導体の製造装置における気化ノズルの先端部分付近の構造を示す断面図である。

【図3】図2の気化ノズルによって微粒子化された液体原料の粒子直径の計算結果を示す図である。

【図4】微粒子直径と気化に必要な距離（気化距離）の一般的な相関関係を示す図である。

【図5】図2の気化ノズルへの液体原料の供給の一例を示すタイミングチャートである。

【図6】図2の気化ノズルへの液体原料の供給の他の例を示すタイミングチャートである。

【図7】本発明の第2の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図8】図7の半導体の製造装置における気化ノズルの先端部分付近の構造を示す断面図である。

【図9】本発明の第3の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図10】本発明の第4の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図11】(a)は本発明の第5の実施例による気化ノズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向

17

の断面図である。

【図12】(a)は本発明の第6の実施例による気化ノズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向の断面図である。

【図13】(a)は本発明の第7の実施例による気化ノズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向の断面図である。

【図14】(a)は本発明の第8の実施例による気化ノズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向の断面図である。

【図15】本発明の第9の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図16】本発明の第10の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図17】本発明の第11の実施例を説明する図であって、液体原料と、気体原料及びキャリアガスの供給時のタイミングチャートである。

【図18】本発明の第11の実施例を説明する図であって、液体原料と、気体原料及びキャリアガスの供給停止時のタイミングチャートである。

【図19】本発明の第12の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図20】本発明の第13の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図21】本発明の第14の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図22】従来のSiO<sub>2</sub>薄膜を形成する半導体の製造装置の構成図である。

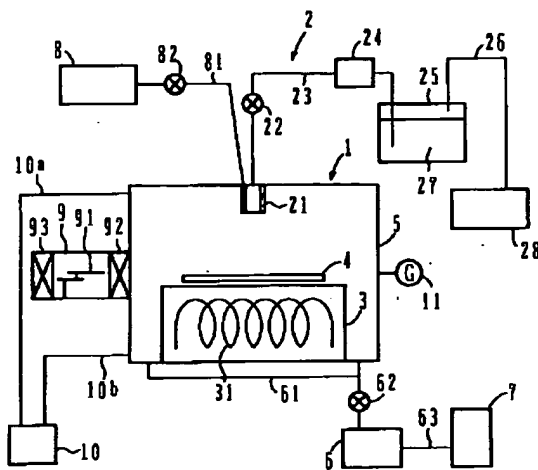
【符号の説明】

- 1 気相化学反応装置
- 2 気化機構
- 3 サセプラタ
- 4 ウェハ
- 5 真空容器
- 6 真空排気部
- 7 ガス処理部
- 8 ガス供給部
- 9 予備室
- 10 壁面温度制御部
- 10a 壁面温度制御用第一配管
- 10b 壁面温度制御用第二配管

18

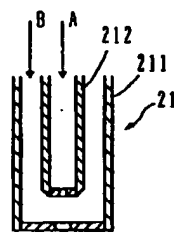
- 11 真空計
- 21 気化ノズル
- 21a 気化ノズル
- 21b, 21c 気化ノズル
- 21d, 21e 気化ノズル
- 21f, 21g 気化ノズル
- 21h, 21i 気化ノズル
- 22 液体原料供給バルブ
- 23 液体原料供給管
- 24 液体原料供給流量制御装置
- 25 液体原料タンク
- 26 液体原料送出用ガス配管
- 27 液体原料
- 28 液体原料送出用ガス供給部
- 31 ヒータ
- 61 真空排気配管
- 62 真空排気バルブ
- 63 排気配管
- 81 ガス供給管
- 82 ガス供給バルブ
- 211 気化ノズル外管
- 211a 気化ノズル外管
- 211b, 211c 気化ノズル外管
- 211d, 211e 気化ノズル外管
- 211f, 211g 気化ノズル外管
- 211h, 211i 気化ノズル外管
- 211G 開口
- 212 気化ノズル内管
- 212a 気化ノズル内管
- 212b, 212c 気化ノズル内管
- 212d, 212e 気化ノズル内管
- 212f, 212g 気化ノズル内管
- 212h, 212i 気化ノズル内管
- 212B, 212C 開口
- 212D, 212E 開口
- 212F 開口
- 213, 214 噴射方向制御ブラグ
- 215 旋回ブラグ
- 216 旋回フィン
- 217 微粒子分散板
- 218, 219 小型ヒータ

【図1】



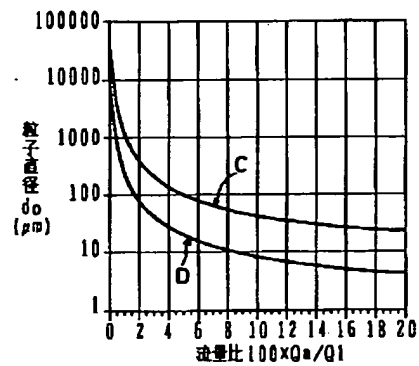
- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1: 気相化学反応装置      | 22: 液体原料供給バルブ    |
| 2: 気化機構          | 23: 液体原料供給管      |
| 3: サセブタ          | 24: 液体原料供給流量制御装置 |
| 4: ウェハ           | 25: 液体原料タンク      |
| 5: 真空容器          | 26: 液体原料送出用ガス配管  |
| 6: 真空排気部         | 27: 液体原料         |
| 7: ガス処理部         | 28: 液体原料送出用ガス供給部 |
| 8: ガス供給部         | 31: ヒータ          |
| 9: 予備室           | 61: 真空排気配管       |
| 10: 壁面温度制御部      | 62: 真空排気バルブ      |
| 10a: 壁面温度制御用第一配管 | 63: 排気配管         |
| 10b: 壁面温度制御用第二配管 | 81: ガス供給管        |
| 11: 真空計          | 82: ガス供給バルブ      |
| 21: 気化ノズル        |                  |

【図2】

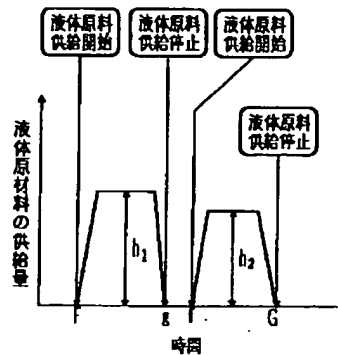


211: 気化ノズル外管  
212: 気化ノズル内管

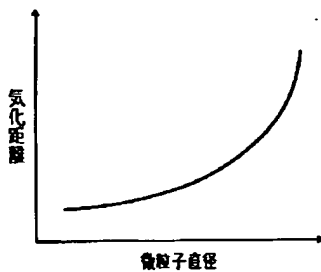
【図3】



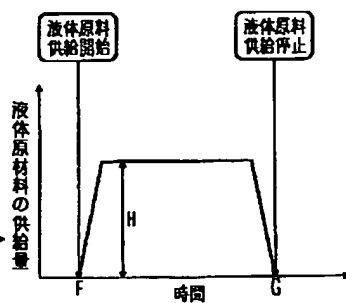
【図6】



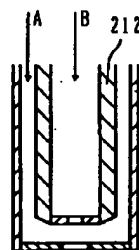
【図4】



【図5】

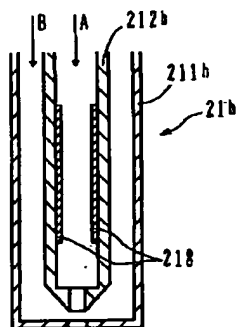


【図8】



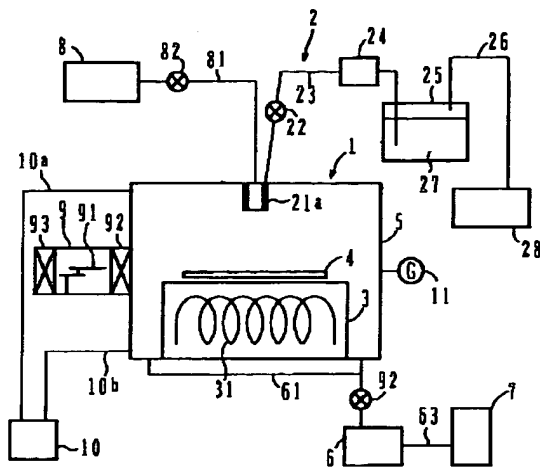
211a: 気化ノズル外管  
212a: 気化ノズル内管

【図20】



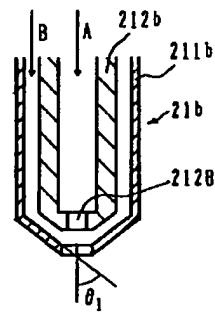
211b: 気化ノズル  
211b: 気化ノズル外管  
212b: 気化ノズル内管  
218: 小型ヒータ

【図7】

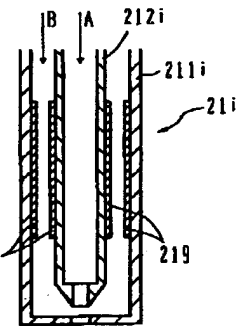


21a: 気化ノズル

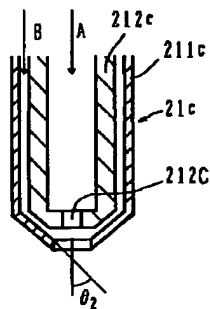
【図9】

21b: 気化ノズル  
211b: 気化ノズル外管212b: 気化ノズル内管  
2128: 開口

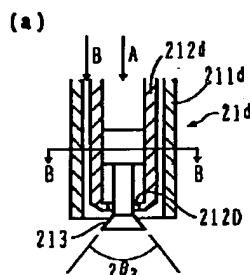
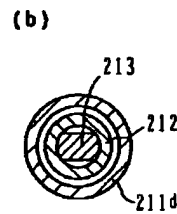
【図21】

21i: 気化ノズル  
211i: 気化ノズル外管  
212i: 気化ノズル内管  
219: 小型ヒータ

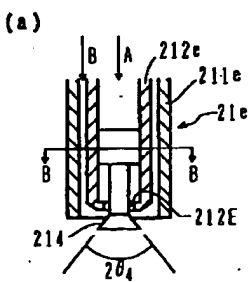
【図10】

21c: 気化ノズル  
211c: 気化ノズル外管  
212c: 気化ノズル内管  
212C: 開口

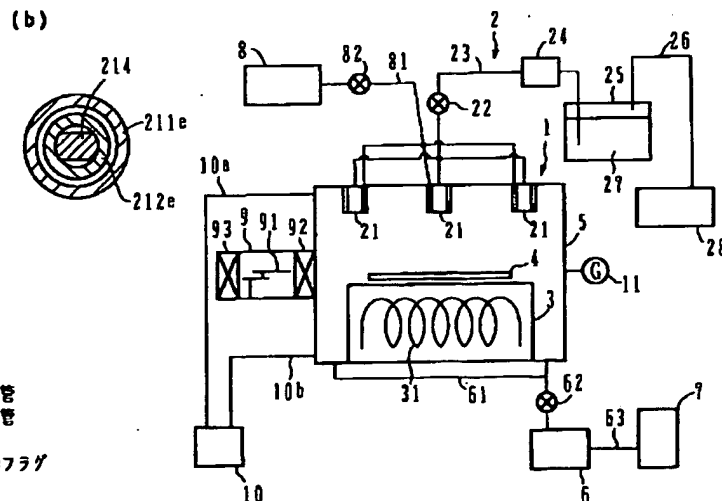
【図11】

21d: 気化ノズル  
211d: 気化ノズル外管  
212d: 気化ノズル内管212D: 開口  
213: 噴射方向制御フラグ

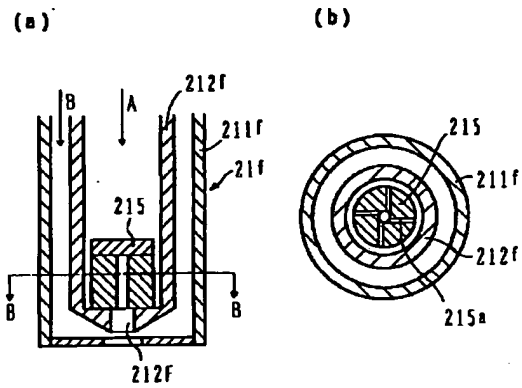
【図12】

21e: 気化ノズル  
211e: 気化ノズル外管  
212e: 気化ノズル内管  
212E: 開口  
214: 噴射方向制御フラグ

【図15】

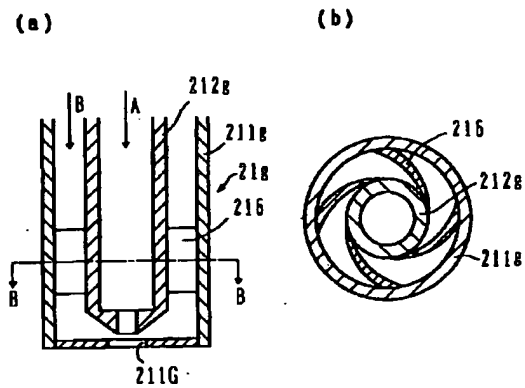


【図13】



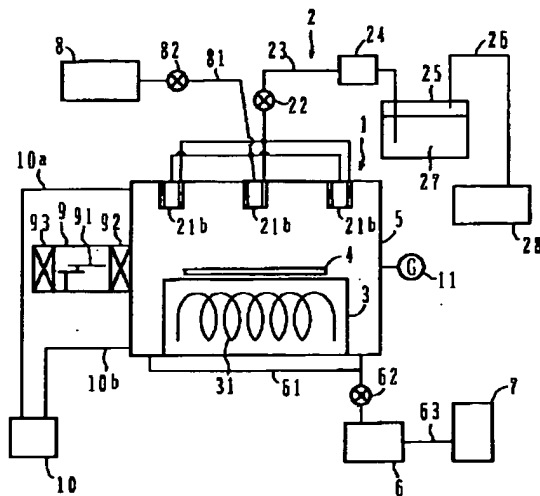
21f: 気化ノズル  
 211f: 気化ノズル外管  
 212f: 気化ノズル内管  
 212F: 開口  
 215: 旋回フラダ

【図14】

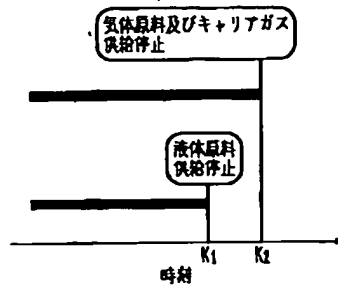


21g: 気化ノズル  
 211g: 気化ノズル外管  
 211G: 開口  
 212g: 気化ノズル内管  
 216: 旋回フィン

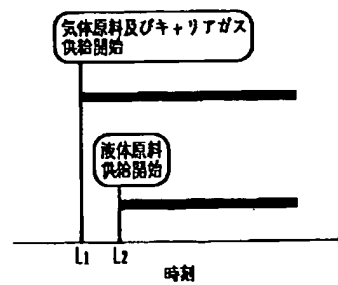
【図16】



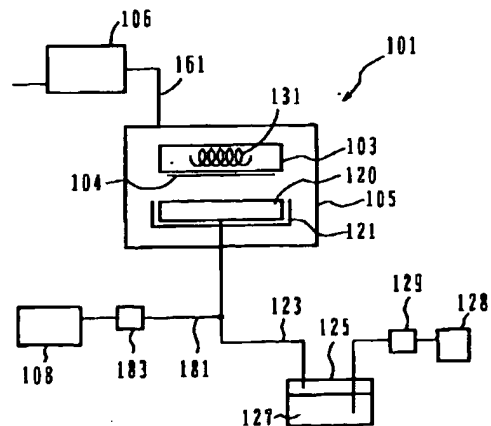
【図18】



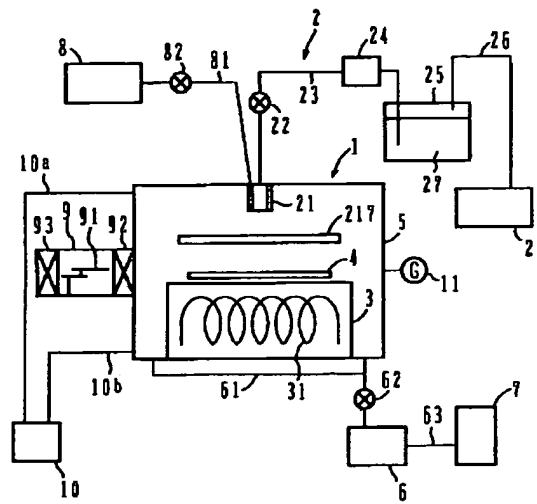
【図17】



【図22】



【図19】



217: 微粒子分散板

---

 フロントページの続き

(72)発明者 笠原 修  
 東京都青梅市今井町2326番地 株式会社日  
 立製作所デバイス開発センタ内



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method, its equipment, semiconductor wafer, and semiconductor device of a suitable semiconductor to aim at improvement in productivity of semiconductor manufacture especially with respect to the manufacture method of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate using a liquid raw material.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an example of the conventional technology which uses a liquid raw material for formation (the thing of formation of a thin film is also hereafter called membrane formation suitably) of the thin film for semiconductor devices The technology which forms the tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin film used as a capacity insulator layer for DRAM using a pentaethoxy tantalum ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) as indicated by JP,6-61450,A, There is technology which forms a silicon-dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) thin film using TEOS ( $\text{Si}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ).

[0003] The example of the formation method of  $\text{SiO}_2$  thin film is explained among the above thin film coating technologies.

Drawing 22 is the block diagram of the manufacturing installation of the semiconductor which forms the  $\text{SiO}_2$  thin film. In the manufacturing installation of this semiconductor, evacuation of the vacuum housing 105 is carried out by the evacuation section 106, and a wafer 104 is held on a susceptor 103 and heated by about 450 degrees C at a heater 131. The above-mentioned vacuum housing 105, a susceptor 103, and a heater 131 constitute gaseous-phase chemical reaction equipment 101.

[0004] the gas supply pipe 123 with a heater which the liquid raw material 127 was maintained at fixed temperature (60 degrees C) within the liquid raw material tank 125, and bubbling of it was carried out by the inert gas for bubbling by which was supplied from the gas supply section 128 for liquid raw material sending out, and control of flow was carried out with the control-of-flow equipment 129 for liquid raw material bubbling gas, evaporated it by it, and was heated by about 100 degrees C -- a passage -- the vacuum housing 105 from the shower head 120 -- introducing -- having. Moreover, the material gas by which was supplied from the gas supply section 108 and control of flow was carried out with control-of-flow equipment 183 is also introduced into a vacuum housing 105 from the shower head 120 through the gas supply pipe 181. In addition, the heater 121 for the shower heads is formed in the shower head 120, and this heater 121 for the shower heads and the gas supply pipe 123 with a heater in front of it also have \*\*\*\*\* which promotes evaporation of the liquid raw material 127. And the liquid raw material 127 and material gas which were introduced into the vacuum housing 105 carry out a pyrolysis reaction, and  $\text{SiO}_2$  thin film is formed on a wafer 104.

[0005] Moreover, the formation process of the tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin film using the pentaethoxy tantalum ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) of above-mentioned JP,6-61450,A is the same as the formation process of the above-mentioned silicon-dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) thin film almost.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the above formation methods of a tantalum oxide thin film or a silicon-dioxide thin film In order to evaporate the liquid raw material 127 by bubbling besides the vacuum housing 105 to which membrane formation is performed, the evaporation efficiency is low. Evaporation of the liquid raw material 127 does not fully progress within the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120. While the liquid raw material 127 which was not evaporated has been a liquid in part, it may exist in those interior, or the vaporized liquid raw material 127 may condense again on the wall surface of the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120, and may become a liquid. The liquid raw material 127 which existed with this liquid serves as an unnecessary film on the wall surface of the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120, if the film accumulates, it will cause [ of piping of the gas supply pipe 123 with a heater, or shower head 120 grade ] lock out by the case, or the exfoliative film disperses, and reaches on a wafer 104, and becomes the poor cause of an element.

[0007] Since it is necessary to re-rise and cannot manufacture in the meantime after stopping and cleaning a manufacturing installation, in order to remove these obstacles, the productivity of semiconductor manufacture is spoiled remarkably.

[0008] The purpose of this invention is offering the manufacture method, the equipment, semiconductor wafer, and semiconductor device of the semiconductor which improves the evaporation efficiency of a liquid raw material, can prevent formation of the unnecessary film into equipment and can raise the productivity of semiconductor manufacture.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, after atomizing some [ at least ] liquid raw

materials used as the aforementioned thin film in the space in which the thin film is formed in the manufacture method of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate according to this invention, it is made to evaporate, and the manufacture method of the semiconductor characterized by manufacturing a semiconductor is offered by supplying the aforementioned substrate front face.

[0010] In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, the membrane formation mechanism which has the container which holds the evaporation mechanism made to evaporate preferably after atomizing the aforementioned liquid raw material, its evaporation mechanism, and the aforementioned substrate, and maintains the inside of the container at a predetermined pressure and predetermined temperature is used.

[0011] Moreover, in case it is made to evaporate preferably after atomizing the aforementioned liquid raw material, and the aforementioned substrate front face is supplied, a gas raw material is also supplied simultaneously.

[0012] Moreover, as the above-mentioned evaporation mechanism, the evaporation mechanism in which it has opening which injects a liquid raw material, and the gas passage which it blows off [ passage ] and makes the gas which atomizes it toward the aforementioned liquid raw material from the circumference of the opening collide is used preferably.

[0013] In the above-mentioned case, it is desirable to make it incline to the normal of the field containing opening which injects a liquid raw material for the gaseous jet direction.

[0014] Or you may make it incline to the normal of the field containing opening which injects the liquid raw material for the jet direction of a liquid raw material.

[0015] Furthermore, the inside of the passage which results in opening which injects the liquid raw material of the above-mentioned evaporation mechanism preferably is heated with a heating means, and the steam of the aforementioned liquid raw material is generated.

[0016] Moreover, as an evaporation mechanism, it has preferably opening which injects the gas which atomizes a liquid raw material, and the liquid raw material passage which it blows off [ passage ] and makes a liquid raw material collide toward the aforementioned gas from the circumference of the opening.

[0017] In the above-mentioned case, it is desirable to make it incline to the normal of the field containing opening which injects a gas for the jet direction of a liquid raw material.

[0018] Or you may make it incline to the normal of the field containing opening which injects the gas for the gaseous jet direction.

[0019] Furthermore, preferably, the aforementioned liquid raw material passage is heated with a heating means, and the steam of the aforementioned liquid raw material is generated.

[0020] Furthermore, in the manufacture method of the above semiconductors, the liquid raw material to an evaporation mechanism may be continuously supplied into the morphosis of a thin film, and you may carry out intermittently conversely.

[0021] Furthermore, you may make the gas blow off, making the liquid raw material blow off, or making it circle in the normal of the field which contains opening which injects the gas for atomization of a liquid raw material while making it circle in the normal of the field containing opening which injects a liquid raw material as the axis of rotation as the axis of rotation.

[0022] Moreover, supply of the liquid raw material to an evaporation mechanism is preferably performed using the pressure differential of the side injected [ storage of the liquid raw material and ].

[0023] Furthermore, one evaporation mechanism is used preferably. Or two or more evaporation mechanisms are used preferably.

[0024] Moreover, it is desirable to perform supply of the gas to an evaporation mechanism in advance of supply of the liquid raw material to the evaporation mechanism.

[0025] Moreover, it is desirable to perform supply interruption of the liquid raw material to an evaporation mechanism in advance of the supply interruption of the gas to the evaporation mechanism.

[0026] Moreover, the rectification means which makes uniform preferably the distribution of the particle of the liquid raw material which atomized according to the evaporation mechanism in the aforementioned substrate upper part in the aforementioned container is used.

[0027] Moreover, in the manufacture method of a semiconductor, the aforementioned membrane formation mechanism is a mechanism in which a chemical vacuum deposition is performed, preferably.

[0028] Moreover, according to this invention, the semiconductor wafer manufactured using the manufacture method of the above semiconductors or a semiconductor device is offered.

[0029] Moreover, the manufacturing installation of the semiconductor characterized by to have the evaporation mechanism made to evaporate after atomizing some [ at least ] liquid raw materials used as the aforementioned thin film in the manufacturing installation of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate according to this invention, and the membrane formation mechanism which maintains the inside of the container at a predetermined pressure and predetermined temperature while having the container which holds the evaporation mechanism and the aforementioned substrate is offered.

[0030] In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, it has the gas passage which spouts the gas into which the aforementioned evaporation mechanism atomizes it toward a liquid raw material preferably from the circumference of opening which injects the aforementioned liquid raw material, and its opening.

[0031] Or in the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, it has the liquid raw material passage where the aforementioned evaporation mechanism spouts a liquid raw material toward a gas preferably from the circumference of opening

which injects the gas which atomizes the aforementioned liquid raw material, and its opening.

[0032]

[Function] In this invention constituted as mentioned above, the efficiency of evaporation becomes high rather than the method by the conventional bubbling etc. by making it evaporate, after atomizing some [ at least ] liquid raw materials used as a thin film in the space in which the thin film is formed. this and by performing the above-mentioned atomization in the space in which a thin film is formed, like the above-mentioned conventional technology, as a liquid raw material will not condense to the member of other equipments, an unnecessary film is not formed in piping, such as a gas supply pipe with a heater, and the shower head. Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [ the wafer of the exfoliative film ] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.

[0033] In the above-mentioned case, atomization and evaporation of a liquid raw material are performed by the evaporation mechanism, and formation of a thin film is performed within the container which holds a substrate. The inside of the above-mentioned container is maintained at a predetermined pressure and predetermined temperature by the membrane formation mechanism in that case.

[0034] Moreover, when [ other than a liquid raw material ] a gas raw material is required, in case a liquid raw material is made to atomize and evaporate and a substrate front face is supplied, formation of a thin film is performed by supplying the gas raw material simultaneously.

[0035] In the above-mentioned evaporation mechanism, atomization is performed by preparing opening which injects a liquid raw material, blowing off and making a gas collide with the liquid raw material toward a liquid raw material from the surrounding gas passage of the opening.

[0036] Moreover, it is the same, even if it prepares opening which injects the gas for atomizing a liquid raw material contrary to the above and blows off a liquid raw material from the surrounding liquid raw material passage of the opening toward a gas.

[0037] Furthermore, by making a liquid raw material, the jet direction, and the gaseous jet direction incline, a liquid raw material and a gas will have a certain angle, it will collide, and the range to which the liquid raw material which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more by choosing the above-mentioned inclination suitably to supply the particle of a liquid raw material, therefore the vaporized liquid raw material to the latus range. What is necessary is just to make it incline to the normal of the field containing opening which is made to incline to the normal of the field which contains opening which injects a liquid raw material for the gaseous jet direction as a method of making both jet direction inclining as mentioned above when spouting a gas from the opening circumference which injects the above-mentioned liquid raw material, or injects the liquid raw material for the jet direction of a liquid raw material. What is necessary is just to make it incline to the normal of the field containing opening which is made to incline to the normal of the field which contains opening which injects a gas for the jet direction of a liquid raw material as a method of on the other hand making both jet direction inclining as mentioned above when spouting a liquid raw material from the opening circumference which injects the above-mentioned gas, or injects the gas for the gaseous jet direction.

[0038] Moreover, if it is made to blow off in case a liquid raw material is spouted, making it circle in it, the velocity component to the direction of a normal of the field which contains opening among the spray velocity of a liquid raw material for the circular movement will become small, and the frequency of the collision to the gas of a liquid raw material will become large. Therefore, the efficiency of atomization of a liquid raw material improves. Furthermore, even if it makes it blow off in case a gas is spouted, making it circle in it, it becomes possible to do the same operation so.

[0039] The number of the above-mentioned evaporation mechanism becomes possible [ making small the range in the evaporation mechanism of a piece which should be supplied uniformly ], since each evaporation mechanism can share the homogeneity of the concentration of a liquid raw material when it is made plurality, although a piece or plurality is sufficient, and the evaporation efficiency of a liquid raw material becomes high. Moreover, each evaporation mechanism can share the amount of supply of the liquid raw material to a substrate front face, the amount of the liquid raw material which should atomize in each evaporation mechanism is decreased, and the size of each evaporation mechanism can be made small.

[0040] Moreover, by performing supply of the gas to an evaporation mechanism in advance of supply of the liquid raw material to an evaporation mechanism, while a liquid raw material has not been evaporated, a substrate is not reached.

[0041] moreover, the thing for which supply interruption of the liquid raw material to an evaporation mechanism is performed in advance of the supply interruption of the gas to an evaporation mechanism -- the liquid of the liquid raw material from an evaporation mechanism -- who can be prevented and a liquid raw material does not remain in a container

[0042] Moreover, by making uniform the distribution of the particle of the liquid raw material which atomized in the substrate upper part in a container using a rectification means, it is improved much more and it becomes possible to make a thin film form in a substrate uniformly of evaporation efficiency.

[0043] Moreover, by heating a liquid raw material with a heating means, and generating the steam of a liquid raw material, expansion of the volume of the liquid raw material in passage is brought about, and it becomes still minuter about the particle of a liquid raw material. When a gas collides with this minute particle, atomization of a liquid raw material is promoted further and the evaporation efficiency of a liquid raw material improves further. Moreover, the generating situation of a minute particle is easily controllable by control of a heating means.

[0044]

[Example] The 1st example of this invention is explained referring to drawing 4 from drawing 1. this example is an example which carries out the vacuum evaporatio of the thin film for semiconductor devices to the wafer front face which is the substrate

of a semiconductor by the reduced pressure gaseous-phase chemical vacuum deposition.

[0045] As shown in drawing 1, the manufacturing installation of the semiconductor of this example is equipped with gaseous-phase chemical reaction equipment 1, the evaporation mechanism 2, the evacuation section 6, the gassing section 7, the gas supply section 8, a spare room 9, and the wall surface temperature-control section 10. Gaseous-phase chemical reaction equipment 1 is constituted by holding the susceptor 3 which lays a wafer (substrate of a semiconductor) 4 into a vacuum housing 5, and a heater 31, and the vacuum gage 11 is attached in the vacuum housing 5. In the evaporation mechanism 2, the liquid raw material 27 can be collected on the liquid raw material tank 25. It is pressed by the gas for liquid raw material sending out sent through the gas piping 26 for liquid raw material sending out from the gas supply section 28 for liquid raw material sending out. The evaporation nozzle 21 with which the fed liquid raw material 27 was attached in the vacuum housing 5 upper part through the liquid feeding pipe 23 and the liquid feeding bulb 22, a flow rate being adjusted by liquid feeding control-of-flow equipment 24 is supplied. From the gas supply section 8, carrier gas (inert gas) and a gas raw material are supplied to the evaporation nozzle 2 through the gas supply bulb 82 and the gas supply pipe 81.

[0046] The evacuation section 6 is equipped with the evacuation piping 61, the evacuation bulb 62, and an exhaust pipe arrangement 63, and the gas exhausted is processed by the gassing section 7. A spare room 9 is for taking a wafer 4 in and out, maintaining the airtightness into a vacuum housing 5, and is equipped with the wafer handler 91, the first gate valve 92 of a spare room, and the second gate valve 93 of a spare room. The wall surface temperature-control section 10 has 1st piping 10a for wall surface temperature controls a, and 2nd piping 10b for wall surface temperature controls, and controls the temperature in a vacuum housing 5. A vacuum housing 5, the evacuation section 6, the gassing section 7, and wall surface temperature-control section 10 grade constitute a membrane formation mechanism among the above.

[0047] The procedure at the time of membrane formation by the manufacturing installation of the semiconductor of the above composition is explained. First, evacuation of the vacuum housing 5 is carried out by the evacuation section 6. Next, the inert gas from the gas supply section 8 is introduced into a vacuum housing 5. Then, supply of inert gas is stopped and evacuation of the vacuum housing 5 is again carried out by the evacuation section 6. Introduction of such evacuation and inert gas is repeated several times, and inert gas replacement in a vacuum housing 5 is performed. Next, the wafer 4 held in the spare room 9 is carried in on the susceptor 3 which opened the 1st gate valve 92 and was heated by the heater 31. And inert gas replacement in a vacuum housing 5 is performed again. Then, by \*\*\*\*\*, the evaporation mechanism 2 described below supplies the liquid raw material 25 and material gas in a vacuum housing 5, and performs thin film formation. After thin film formation is completed, inert gas replacement is performed and the wafer 4 on a susceptor 3 is exchanged for the wafer placed into the spare room 9. The above is the manufacture cycle of the manufacturing installation of the semiconductor of this example.

[0048] Next, operation of the evaporation mechanism 2 is explained. The structure near the point part of the evaporation nozzle 21 is shown in drawing 2. In this example, the evaporation nozzle 21 is carrying out double-pipe structure which consists of said heart-like the evaporation nozzle outer tube 211 and the evaporation nozzle inner tube 212, the liquid raw material 27 flows the evaporation nozzle inner tube 212, and a gas raw material and carrier gas (inert gas) flow the evaporation nozzle outer tube 211. In drawing 2, Arrow A shows the flow of the liquid raw material 27, and Arrow B shows the flow of a gas raw material and carrier gas. (Suppose hereafter that it is the same also about drawing 8 - drawing 14, drawing 20, and drawing 21.) As a liquid raw material 27, although an argument is fundamentally advanced for TEOS (Si4 (OC2H5)), even if it uses other liquid raw materials, it is needless to say in a bird clapper to the same argument again.

[0049] A gas raw material and carrier gas are supplied to the evaporation nozzle outer tube 211 of the evaporation nozzle 21 from the gas supply section 8, and the liquid raw material 27 is supplied to the evaporation nozzle inner tube 212 of the evaporation nozzle 21 from the liquid raw material 25. Although the liquid raw material 27 supplied to the evaporation nozzle inner tube 212 is dropped in a vacuum housing 5, in the process, the flow of a gas raw material and carrier gas has the flare of a radial in the place whose restraint of a flow with the wall of the evaporation nozzle outer tube 211 was lost, in case it spouts in a vacuum housing 5 from the evaporation nozzle outer tube 211. Thereby, a gas raw material and carrier gas collide with the liquid raw material 27 currently dropped, and this collision atomizes the liquid raw material 27.

[0050] The example of calculation of the particle diameter generated in the above collisions is shown below.

[0051] The particle diameter formed of the nozzle of a simple configuration like drawing 2 is presumed by the following formula as shown in the 170th page of "heat (\*\*\*\* Shiro work, the Yokendo Ltd. April, Showa 44 issue)."

[0052]

[Equation 1]

$$d_0 = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{v\sqrt{\rho}} + 597 \left( \frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}} \right)^{0.45} \left( 1000 \frac{Q_1}{Q_a} \right)^{1.5} \quad \dots (1)$$

[0053] here -- for surface tension [dyne/cm] and mu, coefficient of viscosity [dyne-s/cm2] and v are [rho / density [g/cm3] and sigma / a fluid capacity flow rate and Qa of the relative velocity between a liquid style and a gas style [m/sec] and Q1 ] air-volume flow rates Moreover, the unit of d0 is mum in the average diameter of a particle. However, the average diameter of a particle is computed here more greatly about about 4 to 5 times than the so-called particle diameter at the time of measuring not in response to the diameter formed in the gaseous phase but in response to the formed particle into a certain liquid which it catches, and is a diameter, therefore was actually formed in the gaseous phase.

[0054] TEOS used by this example here -- each of that physical-properties value -- rho= 0.9356 [g/cm3] and sigma= -- 21.67

[dyne/cm] and  $\mu = 0.007$  [dyne-s/cm<sup>2</sup>]

\*\* -- it sets like Moreover, about  $v$ , since the liquid raw material 27 is supplied only for a minute amount compared with a gas raw material and carrier gas, supposing the speed of the liquid raw material 27 was disregarded and a gas raw material and carrier gas have chalked further on the supply pipe way, it will be set to  $v = 300$  [m/sec].

[0055] The result calculated as mentioned above is shown in drawing 3. In drawing 3, a vertical axis is a particle diameter (micrometer) and a horizontal axis is the ratio of a gas raw material, and the flow rate ( $Q_a$ ) of carrier gas and a liquid raw material ( $Q_l$ ). The calculation result of a formula (1) is Curve C, and the curve which set the value of Curve C to 1/5 so that it might become a particle diameter at the time of actual particle formation closely is shown as D.

[0056] In process of the usual semiconductor manufacture, according to a membranous kind, although the flow rate of the liquid raw material 27, and material gas and carrier gas is various, it becomes the range of about 1000 number from several 100. In this case, by the particle formed catching, according to the curve C, a diameter is set to 100 micrometers or less, when the ratio of  $Q_a/Q_l$  is 500 or more. The particle diameter in the inside of an actual gaseous phase is set in general to 20 micrometers or less with Curve D.

[0057] In the manufacturing installation of the semiconductor of this example, even if distance is long from the position where the raw material (a liquid raw material and gas raw material) of a thin film was introduced in the vacuum housing 5 to the susceptor 3 on which the wafer 4 used as the candidate for membrane formation is put, it is about 20-30 centimeters. Therefore, it becomes indispensable between this distance (i.e., before the particle of the liquid raw material 27 arrives at wafer 4 front face) that the liquid raw material 27 has evaporated at least. Below, it describes whether the liquid raw material 27 is certainly vaporizable with this example from a viewpoint of the relation between a distance (evaporation distance) required for evaporation, and a particle diameter.

[0058] Drawing 4 is drawing showing the general correlation of a particle diameter and evaporation distance. In drawing 4, the distance (evaporation distance) which needs a vertical axis for evaporation, and a horizontal axis are particle diameters. If a particle diameter becomes large, a distance required for evaporation will become long at an increasing tempo. Although the evaporation distance of the liquid raw material 27 changes with raw materials, for example by TEOS, when a particle diameter is about 10 micrometers and 10 centimeters and a particle diameter are about 50 micrometers in general, it is 30 centimeters in general, and is evaporated, respectively. A particle diameter more practical than this should just be 50 micrometers or less. On the other hand, before arriving at wafer 4 front face, the liquid raw material 27 can be made to evaporate certainly in this example, since a particle diameter is made to about 20 micrometers or less as mentioned above.

[0059] Drawing 5 and drawing 6 are the timing charts about supply of the liquid raw material 27 to the evaporation nozzle 21, a vertical axis is the amount of supply of the liquid raw material 27, and a horizontal axis is time. However, what is necessary is just to make it almost be the same as that of the liquid raw material 27 also about supply of a gas raw material and carrier gas in drawing 5 and drawing 6, although only the liquid raw material 27 was shown.

[0060] In drawing 5, it is made to become the amount of supply H of the liquid raw material 27 of rating from the time F of a start of membrane formation after fixed time, the liquid raw material 27 is supplied continuously, and the supply method of stopping supply of the liquid raw material 27 at the time G at the time of a membrane formation end is used. Since such a supply method is simple, when supply control of the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas can be performed easily, it has an advantage.

[0061] Unlike drawing 5, in drawing 6, supply of the liquid raw material 27 is intermittently performed during membrane formation. That is, the liquid raw material 27 is supplied by the predetermined amount of supply  $h_1$  from the time F of a start of membrane formation to the predetermined time g, after that, till the predetermined time f, supply of the liquid raw material 27 is stopped, the liquid raw material 27 is supplied by the predetermined amount of supply  $h_2$  from the predetermined time f, and the supply method of stopping supply of the liquid raw material 27 at the time G at the time of a membrane formation end is used. According to such a supply method, there is an advantage that supply of the liquid raw material 27 is finely controllable. In addition, supply of the liquid raw material 27 may be divided into 2 times or more of many times, and may be performed intermittently, and the amount of supply may be changed each time.

[0062] According to the above this examples, by the time the liquid raw material 27 with which the evaporation nozzle 21 obtained and atomized the particle of the liquid raw material 27 of a necessary size reaches a wafer 4, it will fully be evaporated. Therefore, the efficiency of evaporation becomes high, the liquid raw material 27 with inadequate evaporation is condensed within a vacuum housing 5, and a film unnecessary for the vacuum housing 5 interior or piping is not formed. Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [ the wafer 4 of the exfoliative film ] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.

[0063] Moreover, since neither the gas supply pipe with a heater which was required in order to convey the liquid raw material conventionally evaporated since evaporation was performed within a vacuum housing 5 in a vacuum housing, nor the shower head which was required in order to supply a liquid raw material uniformly is needed, the structure of equipment becomes easy and reliability's of equipment improves.

[0064] Next, the 2nd example of this invention is explained, referring to drawing 7 and drawing 8.

[0065] Drawing 7 is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor by this example. In drawing 7, the same sign is given to the member equivalent to drawing 1. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. In this example, as for the 1st example, piping connection of the liquid raw material 27 supplied to evaporation nozzle 21a, a gas raw material, and carrier gas is reverse.

Therefore, as shown in drawing 8, also in the structure of evaporation nozzle 21a, the liquid raw material 27 flows to evaporation nozzle outer-tube 211a, and a gas raw material and carrier gas flow to evaporation nozzle inner-tube 212a.

[0066] A gas raw material and carrier gas collide with the liquid raw material 27, and, as for the liquid raw material 27, this collision also atomizes such composition. Therefore, the effect as the 1st above-mentioned example that this example is also the same is acquired.

[0067] Moreover, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211a in addition to the above, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211a, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0068] Next, drawing 9 and drawing 10 explain the 3rd of this invention, and the 4th example, respectively.

[0069] Drawing 9 is the cross section showing the evaporation nozzle according [ drawing 10 ] the evaporation nozzle by the 3rd example to the 4th example, respectively. Since the procedure at the time of membrane formation of the 3rd and 4th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21b of drawing 9 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, is carrying out double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211b and evaporation nozzle inner-tube 212b, and has become the configuration which makes only an angle  $\theta_1$  incline to the normal of the field containing opening 212B which spouts the liquid raw material 27 for a gas raw material and the jet direction of carrier gas. Moreover, evaporation nozzle 21c of drawing 10 is deformation of evaporation nozzle 21a of drawing 8, is carrying out double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211c and evaporation nozzle inner-tube 212c, and has become the configuration which makes only an angle  $\theta_2$  incline to the normal of the field containing opening 212C which spouts a gas raw material and carrier gas for the jet direction of the liquid raw material 27.

[0070] If it is made structure like drawing 9 or drawing 10, it will collide with angles  $\theta_1$  or  $\theta_2$ , and, as for the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas, the range to which the liquid raw material 27 which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material 27 is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more to supply the particle of the liquid raw material 27, therefore the vaporized liquid raw material 27 to the latus range.

[0071] Furthermore, in the 4th example, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211c, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211c, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0072] Next, drawing 11 and drawing 12 explain the 5th of this invention, and the 6th example, respectively.

[0073] Drawing 11 is the cross section showing the evaporation nozzle according [ drawing 12 ] the evaporation nozzle by the 5th example to the 6th example, respectively, drawing 11 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 11 (a), and drawing 12 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 12 (a). Since the procedure at the time of membrane formation of the 5th and 6th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21d of drawing 11 is carrying out double-pipe structure which is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, and consists of 211d of evaporation nozzle outer tubes, and 212d of evaporation nozzle inner tubes, attaches the injection directional-control plug 213 whose degree of angular aperture is  $2\theta_3$  near opening 212D which spouts the liquid raw material 27, and makes only an angle  $\theta_3$  incline to the normal of the field containing opening 212D which spouts the liquid raw material 27 for the jet direction of the liquid raw material 27. Moreover, evaporation nozzle 21e of drawing 12 is deformation of evaporation nozzle 21a of drawing 8. Double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211e and evaporation nozzle inner-tube 212e is carried out. The injection directional-control plug 214 whose degree of angular aperture is  $2\theta_4$  is attached near opening 212E which spouts a gas raw material and carrier gas. Only an angle  $\theta_4$  is made to incline to the normal of the field containing opening 212E which spouts the gas raw material and carrier gas for a gas raw material and the jet direction of carrier gas.

[0074] If it is made drawing 11 and structure like drawing 12, it will collide with angles  $\theta_3$  or  $\theta_4$ , and, as for the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas, the range to which the liquid raw material 27 which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material 27 is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more to supply the particle of the liquid raw material 27, therefore the vaporized liquid raw material 27 to the latus range. Moreover, in the two above-mentioned examples, the particle of the liquid raw material 27 can be supplied more to the latus range only by adding the comparatively easy structure like the injection directional-control plugs 213 or 214.

[0075] Furthermore, in the 6th example, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211e, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211e, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0076] Next, drawing 13 and drawing 14 explain the example of the 7th and the octavus of this invention, respectively.

[0077] Drawing 13 is the cross section showing the evaporation nozzle according [ drawing 14 ] the evaporation nozzle by the 7th example to the example of the octavus, respectively, drawing 13 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 13 (a), and drawing 14 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 14 (a). Since the procedure at the time of membrane formation of the example of the 7th and the octavus is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21f of drawing 13 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, double-pipe structure

which consists of 211f of evaporation nozzle outer tubes and 212f of evaporation nozzle inner tubes is carried out, the revolution plug 215 is formed in the opening 212F neighborhood which spouts the liquid raw material 27, and the revolution plug 215 circles by setting the axis of rotation as the normal of the field containing opening 212F. The revolution plug 215 has passage 215a, and while the liquid raw material 27 from passage 215a circles by revolution of the revolution plug 215, it flows out. Moreover, evaporation nozzle 21g of drawing 14 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 8, double-pipe structure which consists of 211g of evaporation nozzle outer tubes and 212g of evaporation nozzle inner tubes is carried out, and the revolution fin 216 is formed in the passage of the liquid raw material 27.

[0078] If it is made drawing 13 and structure like drawing 14, before the liquid raw material 27 will be injected in a vacuum housing 5, the liquid raw material 27 circles by setting the axis of rotation as the normal of the field containing opening 212F or opening 211G. for the circular movement The velocity component to the direction of a normal of the field which contains opening 212F or opening 211G among the spray velocity of the liquid raw material 27 becomes small, and the frequency of the collision to the gas raw material and carrier gas of the liquid raw material 27 becomes large. Therefore, the efficiency of atomization of the liquid raw material 27 improves. Moreover, in the two above-mentioned examples, a performance is improvable only by adding the comparatively easy structure like the revolution plug 215 or the revolution fin 216.

[0079] Furthermore, in the example of the octavus, in order that the liquid raw material 27 may flow in 211g of evaporation nozzle outer tubes, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in 211g of evaporation nozzle outer tubes, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0080] Next, drawing 15 and drawing 16 explain the 9th of this invention, and the 10th example, respectively.

[0081] Drawing 15 is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor according [ drawing 16 ] the manufacturing installation of the semiconductor by the 9th example to the 10th example, respectively. In drawing 15 and drawing 16, the same sign is given to the member equivalent to drawing 1. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. The 9th and 10th examples are examples which prepared two or more evaporation nozzles, and the composition of drawing 15 makes [ the composition of drawing 16 ] plurality evaporation nozzle 21b [ in / the composition of drawing 7 / for the evaporation nozzle 21 in the composition of drawing 1 ] at plurality. That is, connection of supply of the liquid raw material 27 supplied to the evaporation nozzle 21, a gas raw material, and carrier gas is reverse mutually by drawing 15 and drawing 16.

[0082] If it is made structure like drawing 15 or drawing 16, since two or more evaporation nozzles 21 can share the homogeneity of the concentration of the liquid raw material 27 supplied to a wafer 4, the range in the evaporation nozzle 21 of a piece which should be supplied uniformly can be made small. For this reason, the evaporation efficiency of the liquid raw material 27 becomes high. Moreover, each evaporation nozzle 21 can share the amount of supply of the liquid raw material 27 to wafer 4 front face, the amount of the liquid raw material 27 which should atomize in each evaporation nozzle 21 is decreased, and the size of each evaporation nozzle 21 can be made small.

[0083] Furthermore, in the 10th example, in order that the liquid raw material 27 may flow an evaporation nozzle outer tube, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in an evaporation nozzle outer tube, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0084] Next, drawing 17 and drawing 18 explain the 11th example of this invention.

[0085] this example is an example about supply of the liquid raw material 27, or the timing of supply interruption. Drawing 17 is a timing chart at the time of supply of the liquid raw material 27 in this example, a gas raw material, and carrier gas. At the time of supply of the raw material for membrane formation, a gas raw material and carrier gas are first supplied to the evaporation nozzle 21 at time L1, fixed time is set after that, and the liquid raw material 27 is supplied to the evaporation nozzle 21 at time L2. A wafer 4 is not reached, while the liquid raw material 27 has not been evaporated, since a gas raw material and carrier gas are supplied to the evaporation nozzle 21 in advance of supply of the liquid raw material 27.

[0086] Drawing 18 is a timing chart at the time of the supply interruption of the liquid raw material 27 in this example, a gas raw material, and carrier gas. At the time of the end of membrane formation, supply of the liquid raw material 27 is first stopped at the time of K1, and supply of a gas raw material and carrier gas is stopped at the time K2 after it. since supply interruption to the evaporation nozzle 21 of the liquid raw material 27 is performed in advance of the supply interruption to a gas raw material and the evaporation nozzle 21 of carrier gas -- the liquid of the liquid raw material 27 from an evaporation nozzle -- who can be prevented and the liquid raw material 27 does not remain in a vacuum housing 5 In this example, there is the feature that the reliability can be improved without reconstruction of the equipment shown in drawing 1.

[0087] Next, drawing 19 explains the 12th example of this invention.

[0088] Drawing 19 is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor by the 12th example. In drawing 19, the same sign is given to the member equivalent to drawing 1. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. In this example, the particle distributor 217 is formed as a rectification means between the evaporation nozzle 21 of the equipment of drawing 1, and a wafer 4. Although many holes are made in the particle distributor 217 so that the particle of the liquid raw material 27 can pass, the probability which can be passed to radial makes it have changed, the distribution to wafer 4 front face of the particle from the evaporation nozzle 21 is amended, and a uniform distribution is obtained.

[0089] As mentioned above, evaporation efficiency is improved much more and a thin film can be made to form in a wafer 4



uniformly, when a wafer 4 makes uniform the distribution of the particle of the liquid raw material 27 which atomized in the upper part. In this example, there is the feature that the reliability can be improved only by converting to the equipment shown in drawing 1 comparatively simply.

[0090] Next, drawing 20 and drawing 21 explain the 13th of this invention, and the 14th example, respectively.

[0091] Drawing 20 is the cross section showing the evaporation nozzle according [ drawing 21 ] the evaporation nozzle by the 13th example to the 14th example, respectively. Since the procedure at the time of membrane formation of the 13th and 14th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21h of drawing 20 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, double-pipe structure which consists of 211h of evaporation nozzle outer tubes and 212h of evaporation nozzle inner tubes is carried out, and the small heater 218 is attached in the passage of the liquid raw material 27. Moreover, evaporation nozzle 21i of drawing 21 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 8, double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211i and evaporation nozzle inner-tube 212i is carried out, and the small heater 219 is attached in the passage of the liquid raw material 27.

[0092] More, the liquid raw material 27 boils to heat the liquid raw material 27 at the small heater 218 and the small heater 219 which were attached like drawing 20 or drawing 21 and the foam of the minute steam of the liquid raw material 27 is generated to heat. Generating of this steam brings about expansion of the volume of the liquid raw material 27, and becomes still minuter about the particle of the liquid raw material 27. When a gas raw material and carrier gas collide with this minute particle, atomization of the liquid raw material 27 is promoted further, and the evaporation efficiency of the liquid raw material 27 improves further. Moreover, the generating situation of a minute particle is easily controllable by control of the small heater 218 and the small heater 219.

[0093]

[Effect of the Invention] Since it is made to evaporate according to this invention after atomizing some [ at least ] liquid raw materials used as a thin film in the space in which the thin film is formed, the efficiency of evaporation becomes high, what a liquid raw material condenses to the member of the inside of piping or other equipments like before is lost, and an unnecessary film is not formed. Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [ the wafer of the exfoliative film ] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.

---

[Translation done.]